

## PAPER FOR THERMAL SCREEN PRINTING ORIGINAL

Patent Number: JP3240596  
Publication date: 1991-10-25  
Inventor(s): AOKI SEIZO; others: 02  
Applicant(s): TORAY IND INC  
Requested Patent: ☐ JP3240596  
Application Number: JP19900037994 19900219  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B41N1/24  
EC Classification:  
EC Classification:  
Equivalents:

---

### Abstract

---

**PURPOSE:** To perform perforation with high sensitivity and to perform sharp and uniform printing in both of character printing and solid printing even by low viscosity ink by using a biaxially stretched film composed of a thermoplastic resin and laminating a porous layer having a specific peak pore size to the film.

**CONSTITUTION:** A laminated film is formed by providing a porous layer to the single surface of a film for thermal screen printing original paper being a biaxially stretched film composed of a thermoplastic resin and the porous layer has a layered structure having a large number of gaps therein or on the surface thereof. The peak pore size in the pore size distribution curve of the pores of the porous layer is 0.06 - 10μm. By this constitution, sharp plate making or printing becomes possible in both of character printing and solid printing and plate making and printing free from thickness irregularity and density irregularity can be performed and perforation sensitivity is markedly enhanced.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-240596

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成3年(1991)10月25日

B 41 N 1/24  
// B 32 B 5/18

1 0 2

7707-2H  
7016-4F

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 11 頁)

④発明の名称 感熱孔版印刷用原紙

②特 願 平2-37994

②出 願 平2(1990)2月19日

⑦発明者 青木 精三 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内⑦発明者 綱島 研二 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内⑦発明者 三村 尚 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内

⑦出願人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

印月 糸田 審査

## 1. 発明の名称

感熱孔版印刷用原紙

## 2. 特許請求の範囲

(1) 熱可塑性樹脂から成る二軸延伸フィルムである感熱孔版印刷原紙用フィルムの片面に多孔質層を設けた積層フィルムであって、該多孔質層は孔径分布曲線におけるピーク孔径が $0.06 \sim 10 \mu\text{m}$ である感熱孔版印刷用原紙。

(2) 二軸延伸フィルムの融解エネルギーが $3 \sim 11 \text{ cal/g}$ 、融解終了温度と融解開始温度の差が $50 \sim 100^\circ\text{C}$ である請求項1記載の感熱孔版印刷用原紙。

(3) 多孔質層表面は高さ $0.2 \mu\text{m}$ 以上のうねりが5個/ $40 \mu\text{m}$ 以上である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の感熱孔版印刷用原紙。

(4) 多孔質層は孔面積比が $20 \sim 85\%$ である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の感熱孔版印刷用原紙。

(5) 多孔質層表面のうねり指数が $0.035 \sim 0.3$

$\mu\text{m}$ である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の感熱孔版印刷用原紙。

(6) 多孔質層表面の中心線平均粗さが $0.8 \mu\text{m}$ 以下である請求項1ないし5のいずれか1項に記載の感熱孔版印刷用原紙。

(7) 多孔質層における空孔が貫通孔であり、かつ表面から観察される孔の真円度が $1 \sim 2.0$ の範囲である請求項1ないし6のいずれか1項に記載の感熱孔版印刷用原紙。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、キセノンフラッシュランプやサーマルヘッド、レーザー光等による熱を受けることにより穿孔製版される感熱孔版印刷用原紙に関する。

〔従来の技術〕

感熱孔版印刷原紙としては、通常感熱孔版印刷原紙用フィルムと多孔性支持体とを接着剤で張り合せたものが使用され、感熱孔版印刷原紙用フィルムとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン共重

合体フィルムやポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルムが使用され、多孔性支持体としては、薄葉紙やテトロン紗等が使用されてきた。

また、その他として特公昭60-1198号公報に示されているように、フィルムの幅方向に融点又は軟化温度の2℃以上異なる2種の高分子が交互に配列した構造のものが提案されてきた。

しかしながらこれらには次のような欠点があった。

- 1) 塩化ビニルや塩化ビニリデン共重合体フィルムを感熱孔版印刷原紙用フィルムとして用いた場合、印刷後の文字が鮮明にでない。
- 2) ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートフィルムでは文字は鮮明なものは得られるが、ベタ印刷は鮮明なものが得られない。
- 3) またいずれも印刷部分に濃淡が出る。
- 4) また部分的に文字の太さのムラを生じる。
- 5) 感度が悪く、黒色の薄い文字が出ない。
- 6) 多孔性支持体として和紙やテトロン紗を使用し

3

提供する。

#### [発明の効果]

熱可塑性樹脂から成る二軸延伸フィルムである感熱孔版印刷原紙用フィルムに多孔質層を設けた本発明の感熱孔版印刷用原紙により、次のような優れた効果を得ることができる。

- (1) 文字及びベタ印刷共に鮮明な製版、印刷が可能となる。
- (2) 文字及びベタ印刷で、太さムラ、濃淡ムラのない製版、印刷が可能となる。
- (3) 穿孔感度が著しく向上する。

また、生産性の面では次のような効果が得られる。

- (4) 延伸性に優れ、長期安定製膜が可能である。
- (5) 巻き取り性に優れ、シワの防止や速い巻き等が防止できる。

#### [発明の具体的な説明]

本発明における感熱孔版印刷原紙用フィルム(以下、感熱フィルムと言う)は、熱可塑性樹脂から成る二軸延伸フィルムである。

た場合、インクの粘度の低いもの、例えばインクジェット方式に用いるにはそれらの孔径が大きいので滲みを生じ、鮮明度に欠ける。

#### [発明が解決しようとする課題]

従って、本発明の目的は、上記欠点を解決せしめ、高感度穿孔が可能で、低粘度のインクでも文字印刷及びベタ印刷共に鮮明で印刷ムラのない感熱孔版印刷用原紙を提供することである。

#### [課題を解決するための手段]

本発明者らは、鋭意研究の結果、熱可塑性樹脂から成る二軸延伸フィルムを感熱孔版印刷用原紙フィルムに用い、特定のピーク孔径を有する多孔質層を積層することにより、文字印刷及びベタ印刷共に鮮明で印刷ムラのない感熱孔版印刷用原紙が得られることを見出し、この発明を完成した。

すなわち、本発明は、熱可塑性樹脂から成る二軸延伸フィルムである感熱孔版印刷原紙用フィルムの片面に多孔質層を設けた積層フィルムであって、該多孔質層は孔径分布曲線におけるピーク孔径が $0.06 \sim 10 \mu\text{m}$ である感熱孔版印刷用原紙を

4

本発明における感熱フィルムとは、閃光照射やサーマルヘッド、レーザー光により被印刷原紙の文字等の部分が穿孔される部分を形成するものである。該感熱フィルムとしては、ポリプロピレン共重合体、ポリエステル共重合体、ポリアミド共重合体及びこれらの共重合体とそれぞれのホモポリマーとのブレンド等の周知の熱可塑性樹脂を用いることができる。また、上記の熱可塑性樹脂に融解エネルギーや融解開始温度を低下させる成分を共重合したり、ブレンドしたり、多層積層したりすることもできる。例えば、ポリプロピレンの場合、エチレンやブテン-1等を共重合したものや、共重合したものをホモポリマーとブレンドしたもので良い。

また、ポリエチレンテレフタレートでは、ジエチレングリコール、イソフタル酸、アジピン酸、セバチン酸等を共重合したものや、共重合したものをポリエチレンテレフタレートにブレンドしたもの等が挙げられる。

本発明において感熱フィルムは、二軸延伸され

ている必要があり、一軸延伸や未延伸フィルムでは穿孔のムラを生じ、印刷後も欠落部分を生じる。なお、二軸延伸の程度は特に限定されないが、面配向係数が0.90～0.98のものが本発明にとっては好ましい。

本発明において感熱フィルムは、融解エネルギー $\Delta H_u$ が好ましくは3～11 cal/g、より好ましくは5～10 cal/gである。融解エネルギーが3 cal/g未満では原紙（原稿）との引っ付きを起こすと共に鮮明な文字印刷ができない。なお、 $\Delta H_u$ を5 cal/g以上とすることにより鮮明な文字印刷が可能となる。一方、 $\Delta H_u$ が11 cal/gを越え、欠落部分を生じた文字となり、ベタ印刷、感度及び濃淡の表現性の悪いものとなる。なお、 $\Delta H_u$ を10 cal/g以下とした場合、穿孔時間の短縮が可能となり生産性が向上する。

本発明において感熱フィルムは、融解終了温度と融解開始温度の差（ $\Delta T_m$ ）が好ましくは50～100℃、より好ましくは60～90℃である。 $\Delta T_m$ が50℃未満では、ベタ印刷が不鮮明で、か

7

B族の元素の酸化物もしくは無機塩から選ばれた粒子、例えば合成又は天然品として得られる炭酸カルシウム、湿式シリカ（二酸化ケイ素）、乾式シリカ（二酸化ケイ素）、ケイ酸アルミニウム（カオリナイト）、硫酸バリウム、リン酸カルシウム、タルク、二酸化チタン、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム等が挙げられる。

上記不活性粒子の粒子平均径が0.1～3  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

さらに、該不活性粒子のマスターチップ濃度は、好ましくは0.5～10重量%、さらに好ましくは1.0～7.0重量%であるのが特定の表面形態を作る上から好ましい。

感熱フィルム中の不活性粒子濃度も粒子種、粒径等によっても変わるが、0.05～2.0重量%、好ましくは0.1～1.0重量%であることが特定の表面形態を得る上で好ましい。

本発明において感熱フィルムには、閃光照射する波長域に吸収ピークをもつ添加剤等を添加して

つ濃淡ムラを生じたものとなる。なお、 $\Delta T_m$ を60℃以上とした場合、濃淡ムラが完全になくなり好ましい。一方、 $\Delta T_m$ が100℃を越えるものでは文字印刷時、太さムラを生じ使用できない。なお、 $\Delta T_m$ を90℃以下とすることによりベタ印刷の原紙とのサイズの対応性がよくなる。

本発明において感熱フィルムはフィルムの融点から（融点-20℃）の範囲内で熱収縮率が好ましくは10%以上、より好ましくは20%以上であるのが好ましく、10%未満では製版感度が悪くなるため実用上問題を生じることがある。

本発明において感熱フィルムの厚みは特に限定されないが、0.2～10  $\mu\text{m}$ が好ましく、0.5～5.0  $\mu\text{m}$ のものがより好ましい。厚みが薄くなり過ぎると、不鮮明で濃淡ムラがでやすく、厚くなり過ぎると欠落部分を生じたり太さムラを生じたりする傾向にある。

また、本発明の感熱フィルムには、不活性粒子を添加してもよい。本発明に用いられる不活性粒子としては、元素周期表第ⅡA、ⅢB、ⅣA、Ⅳ

8

も良い。

本発明における多孔質層とは、層の内部及び表面に多数の空隙を持つ層構造を有するものである。この空隙はインク等の吸収性の点から外部に通ずる、いわゆる貫通孔であるものが好ましい。

本発明において多孔質層の孔の孔径分布曲線におけるピーク孔径は0.06～10  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.08～5  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.1～3  $\mu\text{m}$ である。孔径分布曲線のピーク孔径が0.06  $\mu\text{m}$ に満たない場合にはインク等の透過性が不充分であり、欠落部分のある文字等となる。孔径分布曲線におけるピーク孔径が10  $\mu\text{m}$ を越える場合には表面平滑性が低下し、インクのにじみを生じ、原紙とのサイズ対応性が悪くなる。

また孔面積比は20～85%、好ましくは30～75%、さらに好ましくは35～65%の範囲にあるのが望ましい。孔面積比が20%未満の場合にはインクの透過性が低下する傾向があり、欠落部分を持った文字や形となる。孔面積比が85%を越える場合には孔と孔が一部連結した

形態を取りやすくなり、滲みや鮮明度が低下する傾向になる。

孔は、多孔質層表面から観察した場合、それぞれが独立しており、かつその真円度  $r (= b/a)$ 、 $a$  : 孔の長軸径、 $b$  : 孔の短軸径) が 1 ~ 2.0 である場合、インクの滲みが少ないので特に好ましい。この真円度は測定点 1000 個以上の平均値であり、通常イメージアナライザーにより求める。

また、孔径分布曲線における孔径分布の広がりは小さい方、すなわちシャープな孔径分布であるのが望ましく、孔数の 50% 以上、好ましくは 60% 以上、さらに好ましくは 70% 以上がピーク孔径  $\pm 30\%$  以内にあるのが望ましい。

本発明における多孔質層表面の中心線平均粗さは  $0.8 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $0.5 \mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは  $0.3 \mu\text{m}$  以下である場合、インクのにじみがなく原紙とのサイズ対応性が良くなるので好ましい。

本発明における多孔質層表面は、高さ  $0.2 \mu\text{m}$

1 1

共重合体等の水分散体を用いることができる。孔径の分布がシャープで孔面積が大きくなることからアクリル系ポリマー、ウレタン系ポリマーの使用が好ましく、塗膜の機械的安定性、塗膜強度の点でアクリル系ポリマーが特に好ましい。

本発明に用いる上記ポリマーは水に分散し、粒子形状を有していることが必要であり、粒子形状を有さない場合、すなわち水溶性ポリマー、有機溶剤等に溶解したポリマーでは多孔化することができない。粒子は一次粒子で分散されたものが好ましいが、必ずしも一次粒子で分散されている必要はなく 2 次凝集粒子を含むものであっても良い。

本発明の多孔質層形成ポリマーとして好適なアクリル系ポリマーは、少なくとも 40 モル% 以上のアクリルモノマー及び/またはメタクリル酸モノマーとこれらのエステル形成モノマー、各種官能基を有するアクリル系モノマー、例えばアクリル酸、メタクリル酸、アルキルアクリレート、アクリルメタクリレート (アルキル基としてはメチ

1 3

以上、好ましくは  $0.3 \mu\text{m}$  以上、さらに好ましくは  $0.4 \mu\text{m}$  以上のうねりを 5 個 /  $40 \mu\text{m}$  以上、好ましくは 7 個 /  $40 \mu\text{m}$  以上、さらに好ましくは 10 個 /  $40 \mu\text{m}$  以上有することが好ましい。高さが  $0.2 \mu\text{m}$  以上のうねり個数が 5 個 /  $40 \mu\text{m}$  に満たない場合には、インクやインク中の溶媒等の透過速度が遅くなる傾向にある。

また、該多孔質層表面のうねり指数が  $0.035 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.045 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは  $0.055 \sim 0.13 \mu\text{m}$  である場合、インク溶媒等の透過性、印刷性等の点で好ましい。

本発明の多孔質層は水分散性ポリマーと特定のコロイダルシリカを特定の割合で混合し、その混合液を塗布、乾燥することによって得られるものである。ここで水分散性ポリマーとは各種ポリマーの水分散体を用いることができるが、具体例を挙げればアクリル系ポリマー、エステル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、オレフィン系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、アミド系ポリマー及びこれらの変性物、

1 2

ル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、2-エチルヘキシル基、ラウリル基、ステアリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基等) 及び 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシ含有モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミド、 $N$ -メチルアクリルアミド、 $N$ -メチルメタクリルアミド、 $N$ -メチロールアクリルアミド、 $N$ -メチロールメタクリルアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチロールアクリルアミド、 $N$ -メトキシメチルメタクリルアミド、 $N$ -フェニルアクリルアミド等のアミド基含有モノマー、 $N$ 、 $N$ -ジエチルアミノエチルメタクリレート、 $N$ 、 $N$ -ジエチルアミノエチルアクリレート等のアミノ基含有モノマー、グリシジルアクリレート、フリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有モノマーアクリル酸、メタクリル酸の塩 (ナトリウム塩、カリウム塩、

1 4

アンモニウム塩等)等から成るものであり、これらは多種モノマーと併用することもできる。多種モノマーとしては例えば、アクリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有モノマー、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸及びそれらの塩(ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等)等のスルホン酸基又はその塩を有するモノマー、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸及びそれらの塩類等のカルボキシル基又はその塩を含有するモノマー、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物を含有するモノマー、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、スチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルトリスアルコキシシラン、アルキルマレイン酸モノエステル、アルキルフマル酸モノエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルキルイタコン酸モノエステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられる。

上記のモノマーは1種類もしくは2種類以上を用いて共重合される。

1 5

リカの一次粒子径が5 nm~100 nm、好ましくは7 nm~50 nm、さらに好ましくは8 nm~30 nmである場合、孔形成性、孔面積比を大きくする点で好ましい。さらに、多孔質層のうねりはシリカ粒子が数珠状に連結及び分岐している場合に発現するものであり、連結したシリカの一次粒子数が多い程好ましいが、通常は3個以上100個未満、好ましくは5個以上50個未満、さらに好ましくは7個以上30個未満であるのが望ましい。2個以下ではうねりの発現が不充分であり、100個以上の場合には数珠状に連結及び分岐したシリカ粒子が増粘しやすく水分散性が悪くなる傾向にある。数珠状に連結及び/又は分岐したシリカ粒子の多孔質塗膜中での含有率は3~80重量部、好ましくは10~70重量部、さらに好ましくは20~60重量部である。含有率が3重量部未満では多孔質形成性がなく、うねりの発現もないためインクの透過速度が遅くなる傾向にある。80重量部を越えて含有させた場合には多孔質形成性が低下したり孔径が小さくなったり、孔面積比が低下す

1 7

上述の水分散体20~90重量部と混合するコロイダルシリカは、多孔質層にうねりを生じさせるため下記のようなシリカが特に好適である。

すなわち、球状のコロイダルシリカが数珠状に連結した長鎖の構造を有するもの及び連結したシリカが分岐したものをを用いた場合、表面にうねり構造を有する多孔質膜を得ることができる。上記コロイダルシリカは球状シリカの一次粒子を2価以上の金属イオンを介在させ粒子-粒子間を結合させたもので、少なくとも3個以上、好ましくは5個以上、さらに好ましくは7個以上連結したものをいい、さらには数珠状に連結した粒子が分岐したのもも包含する。

また、コロイダルシリカと他の無機粒子、例えば、アルミナ、セリア、チタニア等の複合あるいは混合粒子であっても良く、これらを介在させて連結したもののでも良い。介在させる金属イオンとしては2価以上の金属イオンが好ましく、例えば $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 等である。特に、数珠状に連結し及び分岐したコロイダルシ

1 6

るためインクの透過性が低下するし、塗膜の強度も劣るために裁断時の塵埃が発生しやすくなり、欠落文字や形となる等の欠点を生じやすくなる。

多孔性は、前記水分散性ポリマーとコロイダルシリカの平均粒子径の比によって変わり、水分散性ポリマーの平均粒子径よりコロイダルシリカ平均粒子径は小さい必要があり、これが逆あるいは同じ場合には多孔化することができない。上記数珠状に連結したコロイダルシリカの場合には電子顕微鏡で観察される連結粒子の短軸方向の長さを粒子径とし、測定長100点の平均値を平均粒子径とする。

水分散性ポリマー/コロイダルシリカの平均粒子径比は2/1~100/1、好ましくは5/1~500/1、さらに好ましくは10/1~200/1であることが、多孔質層の孔の形成性の点で特に好ましい。

特に、コロイダルシリカの平均粒子径( $a_1$ )と水分散性ポリマーの平均粒子径( $a_2$ )との関係において平均粒子径比が上記の範囲にあり、かつ水分

1 8

散性ポリマー粒子1個の表面を完全に被覆するに要するコロイダルシリカの最少粒子数を $\alpha$  ( $\alpha = 2\pi(a_1 + a_2)^2 / 3^{1/2} a_1^2$ )とした時、水分散性ポリマー粒子1個当り  $0.3\alpha \sim 10\alpha$  の範囲、好ましくは  $0.5\alpha \sim 6\alpha$ 、さらに好ましくは  $0.7\alpha \sim 3\alpha$  の範囲にあるようなコロイダルシリカ粒子数とした時に本発明の効果がより顕著に発現するので好ましい。

本発明の多孔質層中に本発明の効果を阻害しない範囲内で公知の添加剤、例えば、無機や有機の微粒子、可塑剤、滑剤、界面活性剤、帯電防止剤、架橋剤、架橋触媒、耐熱剤、耐候剤等が添加されていても良い。特に、架橋剤や架橋触媒の添加は多孔質層の塗膜強靱性、耐水性、耐薬品性、耐熱性が改良されるので更に好ましい。

多孔質層の厚みは特に限定しないが、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは  $3 \sim 20 \mu\text{m}$  程度がよい。厚さが薄すぎると多孔質支持体としての強度に欠け、厚すぎるとインキの滲みや透過速度が不足する傾向になる。

19

しい。

このようにして得られた延伸フィルムは、ステンター中で  $100 \sim 240^\circ\text{C}$  で熱処理し、感熱フィルムを得ることができる。

多孔質層との接着性を向上するために感熱フィルムの表面に空気、炭酸ガス及び窒素ガス中でコロナ放電処理を施したり、易接着層を介在させても良い。また、感熱フィルムと原紙との離型を良くするためにテフロンやシリコン等により離型処理を施すこともできる。

このようにして得られた感熱フィルムの片面に前述した水分散性ポリマー及びコロイダルシリカからなる塗剤を塗布、乾燥させて多孔質層を形成し、本発明の感熱孔版印刷用原紙を得ることができる。また、長手方向に一軸延伸したフィルム上に塗布した後、横一軸に延伸したものでよい。

[特性の測定方法及び評価方法]

(1) 融解エネルギー [ $\Delta H_u$  (cal/g)]

PERKIN ELMER社製 DSC-2 型を用いて、感熱フィルムの融解時の面積から求める。

次に、本発明の感熱孔版印刷用原紙の製造方法について説明するが、かかる例に限定されるものではない。

最初に、感熱フィルムを成形する。

熱可塑性樹脂、例えばエチレンテレフタレート・イソフタレートコポリマーに不活性粒子を添加したマスターポリマーをブレンドしたものを押出機に供給し、 $275 \sim 300^\circ\text{C}$  で Tダイより熔融押し回転する冷却ロール (温度  $20 \sim 70^\circ\text{C}$ ) に巻き付けてキャストする。このフィルムを加熱し長手方向に延伸し、引き続いて熱風で加熱されているステンターへ送り込み幅方向に延伸し、二軸延伸フィルムを得ることができる。

二軸延伸の方法は特に限定されるものではないが、逐次二軸延伸や同時二軸延伸 (ステンター法、チューブ法) を用いることができる。

また、この時の延伸条件は使用する原料の種類や共重合量により異なるが、装置との粘着を起したりフィルムの透明性が悪化するので、装置を非粘着材質化する等の手法を採用することが好ま

20

この面積は、昇温することによりベースラインから吸収側にずれ、さらに昇温を続けるとベースラインの位置まで戻るまでの面積であり、融解開始温度位置から終了位置までを直線で結び、この面積 (a) を求める。同じ DSC の条件で  $\ln$  (インジウム) を測定し、この面積 (b) を  $6.8 \text{ cal/g}$  として次の式により求める。

$$a / b \times 6.8 = \Delta H_u \text{ (cal/g)}$$

(2) 融解終了温度と融解開始温度の差 [ $\Delta T_m$  ( $^\circ\text{C}$ )]

(1) と同一の DSC-2 型を用いてベースラインの位置から吸収側にずれ始める温度を融解開始温度 ( $T_1$ ) とし、ベースラインの位置に戻る温度を融解終了温度 ( $T_2$ ) とし次式より求める。

$$T_2 - T_1 = \Delta T_m \text{ (} ^\circ\text{C)}$$

なお、それぞれのベースラインの位置が判定しにくいものは、それぞれのラインに接線を引き、この線と離れ始める温度及び戻る温度で求める。

また、 $\Delta H_u = 0 \text{ cal/g}$  の時は  $\Delta T_m$  は  $\infty$  とする。

## (3) 中心線平均粗さ (Ra)

JIS B0601 に従って、触針式表面粗さ計を用いて測定する。なお、カットオフは、0.25mm、測定長は4mmとする。

## (4) 最大粗さ (Rt)

JIS B0601 に従って、触針式表面粗さ計を用いて測定する。測定長を4mmとして測定する時の最大の山と最深の谷の距離を表わす。

## (5) 平均粒子径 (フィルム中の無機粒子)

無機粒子をエタノールスラリーとして延伸沈降式流度分布測定装置CAPA-500(堀場製作所製)を用いて測定する。

## (6) 文字印刷の評価

## ① 文字の鮮明さの評価

JIS第1水準の文字を文字サイズ2.0mm角の原紙(原稿)とし、本発明の感熱孔版印刷原紙を“プリントゴッコ”製版機(理想科学工業(株)製)を用いて製版し、EPSON、HG-4800用インク(インクジェット方式用)を用い印刷したものを次の様にして評価する。

2 3

## ④ 文字の太さの評価

③と同様に製版、印刷し、文字の太さの変化について肉眼で評価する。

原稿の太さに比較し明らかに太くなったり、細くなったりしたものを使用できないものとして×印で示し、太さの変化のないものを○印で示す。また、僅かに太くなったり、細くなったりしているが使用可能なものを△印で示す。

## (7) ベタ印刷の評価

## ① ベタ印刷の鮮明さの評価

●(丸で中が黒く塗り潰されたもの)で1~5mmφの原紙を用いて、(多)と同様の製版、印刷したものを次の様に評価する。

原紙のサイズを基準として、その輪郭の凹凸(部分的な)で判定する。原紙のサイズより200μm以上凹凸のできたものを外観悪く不鮮明とし×印で、50μm以下の凹凸のものを鮮明なものとし○印で示す。この中間のものを△印で示す。使い方によっては△印のものでも使用可能である。

2 5

A: 原紙と同様に見えるもの

B: 原紙と異なり線が部分的に切れたり、くっついたりしているが、判読は可能なもの

C: 殆ど判読ができない状態まで切れたり、くっついたりしているもの

## ② 文字の欠落の評価

①と同様の製版、印刷を行ない、文字の欠け方を評価する。

×: 明らかに欠けた部分のあるもの

○: 全く欠けた部分がないもの

△: 完全な欠落状態ではないが僅かに(判読可能な範囲で)欠けたもの

## ③ 文字の太さムラの評価

①と同様の製版、印刷機を用いて文字サイズ0.5mm角の文字を印刷し、その印刷状態を肉眼で評価する。

原紙(原稿)の文字に比べ明らかに文字の太さムラのあるものを外観が悪く使えないものとして×印、太さムラのないものを外観が良く使用可能として○印で示す。

2 4

## ② ベタ印刷の原紙サイズとの対応性

①と同様に印刷し、全方向(0と180°、45°と225°の位置で)のサイズを評価し、原紙のサイズとの大きさの対応性を評価する。原紙サイズに比べ500μm以上異なるもの(大きいとき、小さいときもある)を対応性が悪く×印で示し、50μm以下のものを対応性が良いものとし○印で示す。その中間のものを△印で示すが、用途によっては使用可能なものである。

## ③ ベタ印刷の濃淡ムラの評価

①と同様に印刷し、ベタ印刷の濃淡ムラがあるかないかを肉眼で評価する。濃淡ムラのあるものを×印で、ないものを○印で示す。

## (8) 感度の評価

鉛筆硬度5H、4H、3H、2H、Hの5種類を用意し、押しつけ圧150gで文字を書いたものを原稿とし、この原稿を用いてその文字が判読できるか否かで評価する。5Hで書いた時が最も薄いものとなり、感度が最も良く、Hになるに従い黒色が濃くなるため感度が悪くなる。

2 6



## (9) 面配向係数

感熱フィルムの厚み方向の屈折率 ( $N_z$ ) と該感熱フィルムを融点より 50℃ 高い温度で 5 分間保った (ただし、面が凹凸にならない様にガラス板にはさむ) フィルムの厚み方向の屈折率 ( $N_{z0}$ ) を求め、下記式により求める。

$$\text{面配向係数} = N_z / N_{z0}$$

屈折率の測定は、アツペの屈折計を用いる。

## (10) 延伸性

ステンターでの延伸による破れを評価する。

8 時間以下で破れを起こすものを延伸性が悪いものとして × 印で示し、72 時間以上破れないものを延伸性が良いものとして ○ 印で示す。また、この中間のものを生産性は落ちるが実用上使用可能なものと判断し △ 印で示す。

## (11) 巻取性

ワインダーでの巻取りでの状態を肉眼で判定する。判定基準は下記の通りである。

○ : 折れジワ、折れジワにはならないが長手方向に入る縦ジワ、折れジワにはならないが横方

27

上記孔径分布曲線にうより単位面積当たりの孔の占める面積を下記式によって算出する。

$$\text{孔面積比}(\%) = \frac{\pi a_i^2 \cdot n_i}{A} \times 100$$

$a_i$  : 測定面積内での孔径を 10  $\mu\text{m}$  単位で分割したときの各分割部における平均孔直径

$n_i$  : 測定面積内での孔径を 10  $\mu\text{m}$  単位で分割したときの各分割部における孔数

A : 測定面積

## (14) うねり高さ、うねり個数、うねり指数

断面測定装置 PMS-1 付き走査電子顕微鏡 ESM-3200 (エリオニクス (株) 製) を用いて倍率 3000 倍で観察した表面の凹凸形状を測定し、その表面粗さ曲線にり高さが 0.2  $\mu\text{m}$  以上となる山部の最隣接の谷部と谷部を直線で結んだ時、測定長 40  $\mu\text{m}$  中における該山部の個数を測定し、うねり高さ 0.2  $\mu\text{m}$  以上のうねり個数とする。

また、上記表面粗さ曲線によりカットオフ 10  $\mu\text{m}$  における中心線平均粗さ ( $R_{a10}$ )、カットオフ

29

向に入る横ジワ、迷い巻き (0.5mm 以下) 等が全く起こらないもの

△ : 折れジワにはならないが縦ジワや横ジワが僅かに入るが、巻き返し等で支障をきたさないもの及び迷い巻き 1.0mm 以下のもの

× : 折れジワを起こしたり折れジワにはならないが縦ジワ、横ジワを起こし巻き返して支障をきたすもの又は迷い巻きが 1.0mm を越えるもの

## (12) 孔径分布曲線

1 万倍で撮影した電子顕微鏡表面写真の孔の部分のマーキングし、Quant:met-720 型イメージアナライザー (イメージアナライジングコンピューター社製) を用いて画像処理を行ない各孔径を真円に換算したときの最小孔径と最大孔径の間を 10  $\mu\text{m}$  単位で分割し各分割部における孔の個数を測定する。この測定値から縦軸を単位面積当たりの個数、横軸を孔径として孔径分布曲線を描きピークにおける孔径を求める。

## (13) 孔面積比

28

1  $\mu\text{m}$  における中心線平均粗さ ( $R_{a1}$ ) を求め次式によりうねり指数を算出する。

$$\text{うねり指数}(\mu\text{m}) = R_{a10} - R_{a1}$$

上記うねり個数及びうねり指数は測定点 50 個の平均値とする。

## (15) インク透過性

EPSON-HG-4800 用インク (インクジェット用) を 0.0005 ml を穿孔された感熱孔版原紙に落とし、このインクが通過しベタ印刷 (直径 3mm) のサイズ対応時間で評価した。1 秒以下であれば透過性が良いとして ○ 印、5 秒以上は透過性不良として × 印で示す。この中間の 1~5 秒のものは △ 印で示す。

## (16) 塗膜強度

多孔質層の表面に 1mm 角のクロスカットを施しニチバン (株) 製セロハン粘着テープを用いて 90° 剥離テストを行ない多孔質層の残存率から判定する。

○ : 残存率 80% 以上

× : 残存率 80% 未満

30

(17) 平均粒子径 (多孔質層に用いる無機粒子)

COULTER N8 型サブミクロン粒子分析装置 (株) 製) を用いレーザーによる光散乱法によって粒子直径を求め 10 回の測定 of 平均値とする。この方法によって測定できない場合には 20 万倍の電子顕微鏡写真により求める。

(18) 平均粒子数

前記により求めた平均粒子径  $a$  と密度勾配法によって求めた粒子比重  $\rho$  より  $V$  重量% の水分散体 1 ml 中に含まれる平均粒子数を次式によって求める。

$$\text{平均粒子数} = \frac{1 \text{ cm}^3 \times (V / 100) \times \rho^{-1}}{4 / 3 \cdot \pi (a / 2 \times 10^{-4} \text{ cm})^3}$$

(19) 真円度  $r$

(12) と同様にして画像処理を行ない、測定点 1000 個以上の孔の長軸径  $a$  及び短軸径  $b$  の平均値を求め、下記式により求める。

$$r = b / a$$

[ 実施例 ]

次に本発明を実施例に基づいて詳細に説明する

### 3 1

レート / アクリル酸 (60/35/5 重量%) 共重合体) 50 重量部 (固形分重量比) と分岐数珠状コロイダルシリカ (平均粒子径  $0.015 \mu\text{m}$ ) 50 重量部 (固形分重量比) を水で希釈して 30 重量% の塗剤とした。

得られた感熱孔版印刷原紙の特性を表 1 に示す。また、多孔質層の特性は下記に示す通りである。

孔径分布曲線におけるピーク孔径 ( $\mu\text{m}$ ): 0.12  
高さ  $0.2 \mu\text{m}$  以上のうねり個数 (個/40  $\mu\text{m}$ ): 7  
うねり指数 ( $\mu\text{m}$ ): 0.071

孔面積比 (%): 4.8

中心線平均粗さ ( $\mu\text{m}$ ): 0.14

真円度: 1.3

塗膜強度: ○

実施例 2 ~ 7

原料として極限粘度 0.6 のエチレン・テフタレート・イソフタレート・コポリマーを用いた以外は実施例 1 と同様の手法を用いた。実施例 2 ~ 7 はそれぞれ順にポリエチレン・イソフタレート

が、本発明の実施例はこれに限定されるものではない。

実施例 1

極限粘度 0.6 のポリエチレンテフタレート樹脂を押出機に供給し、280℃でTダイより熔融押し出し回転する冷却ロール (温度 70℃) に巻き付けてキャストし、このフィルムを 90℃に加熱し長手方向に 4.5 倍延伸し、引き続いて 100℃の熱風で加熱されているステンターへ送り込み幅方向に 3.5 倍延伸し、引き続きステンター中で 210℃、5 秒間熱処理し、厚さ  $2.0 \mu\text{m}$  の二軸延伸フィルムを得た。

二軸延伸フィルムの片面に空気中でコロナ放電処理をした後、下記の塗布剤を乾燥後の厚みが  $1.0 \mu\text{m}$  になるように塗布し、130℃で 2 分間乾燥させ多孔質層を形成し、感熱孔版印刷用原紙を得た。

[ 塗剤組成 ]

平均粒子径  $0.2 \mu\text{m}$  のアクリル系ポリマーエマルジョン (メチルメタクリレート / エチルアクリ  
3 2

が 2.5、5.0、10、15、20、25 mol% の割合で共重合されたものを原料として用いた。フィルムの厚みは  $2.0 \mu\text{m}$  であり、実施例 5、6、7 は長手方向の延伸温度を 70℃、熱処理温度を 170℃とした。その他の条件は実施例 1 と同様にした。

このようにして得られた感熱フィルムは、実施例 1 と同様にして多孔質層を積層した。

得られた感熱孔版印刷原紙の特性を表 1 に示す。

実施例 8

ポリエチレンテフタレート樹脂にイソフタレート 25 重量% 共重合したものを 70 重量% ブレンドし二軸延伸した。その他の条件は実施例 7 と同一条件で製膜した。

このようにして得られた感熱フィルムは、実施例 1 と同様にして多孔質層を積層した。

得られた感熱孔版印刷原紙の特性を表 1 に示す。この結果から明らかな様に、融解エネルギーが 3 ~ 11 cal/g の範囲でかつ  $\Delta T_m$  が 50 ~

100℃の範囲を示す二軸延伸フィルムであると、文字印刷、ベタ印刷共に特に優れたものが得られる。

表 1

	$\Delta H_u$ (cal/g)	$\Delta T_m$ (°C)	文字印刷				ベタ印刷			感度
			鮮明さ	欠落	太さ	太さムラ	鮮明さ	サイズの対応性	隠蔽ムラ	
実施例1	13	40	A	△	△	○	△	△	△	H
実施例2	11	50	A	○	○	○	○	○	△	3H
実施例3	10	60	A	○	○	○	○	○	○	4H
実施例4	7	80	A	○	○	○	○	○	○	5H
実施例5	5	90	A	○	○	○	○	○	○	5H
実施例6	3	100	B	○	○	○	○	○	○	5H
実施例7	0	∞	B	△	△	△	△	△	○	3H
実施例8	5	120	A	○	△	△	△	△	○	3H

35

## 実施例9～10、比較例1～2

ポリプロピレンにエチレンを4重量%共重合したエチレンプロピレンコポリマーを用いて、280℃の押出し温度で押出機より押出し、Tダイで60℃のキャストリングドラム上にキャストした。このフィルムを130℃に加熱し長手方向に5.0倍延伸し、さらに160℃で幅方向に8倍延伸し実施例9のフィルムを得た。比較例1はキャスト工程までのもので、比較例2は長手方向延伸後の工程までのもので、それぞれ5μmの厚みとした。実施例10はポリプロピレンホモポリマーを実施例9と同一の条件で製膜した。

得られたそれぞれのフィルムに実施例1と同様に多孔質層を積層した。

得られた感熱孔版印刷原紙の特性は表2に示す。この結果から明らかな様に、未延伸のフィルムでは、全く感熱孔版印刷原紙用フィルムとして使えないことが分かる。また、一軸延伸フィルムも文字、ベタ印刷ともまだ問題であるが、印刷のムラがひどく実用上使用困難である。

表 2

	$\Delta H_u$ (cal/g)	$\Delta T_m$ (°C)	文字印刷				ベタ印刷			感度
			鮮明さ	欠落	太さ	太さムラ	鮮明さ	サイズの対応性	隠蔽ムラ	
比較例1 未延伸 フィルム	7.5	76	C	X	X	X	X	X	X	H以下
比較例2 一軸延伸 フィルム	8	60	B	X	X	X	△	X	X	H以下
実施例9 二軸延伸 フィルム	9.5	58	A	○	○	○	○	○	○	4H
実施例10 二軸延伸 フィルム	14.5	40	A	△	△	○	△	△	△	H

36

37

38

## 実施例 11 ~ 14、比較例 3

実施例 1 の塗剤においてアクリル系ポリマーエマルジョン及び分岐数疎状コロイダルシリカの平均粒子径、固形分配合比を変えた以外は実施例 5 と同様にして、感熱孔版印刷原紙を得た。

得られた感熱孔版印刷原紙の特性は表 3 に示す通りである。多孔質層のピーク孔径が本発明の範囲内にあるものはいずれも良好な特性を示した。特に、高さ  $0.2 \mu\text{m}$  以上のうねり個数、うねり指数、孔面積比、表面粗さ、真円度が特定の範囲にあるものは特に優れた特性を示した。

表 3

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 3	実施例 14
孔径分布曲線における ピーク孔径 ( $\mu\text{m}$ )	0.08	0.24	2.08	15.20	0.13
高さ $0.2 \mu\text{m}$ 以上の うねり個数 (個/40 $\mu\text{m}$ )	8	13	11	7	3
うねり指数 ( $\mu\text{m}$ )	0.084	0.115	0.095	0.148	0.021
孔面積比 (%)	45	58	71	88	47
中心線平均粗さ ( $\mu\text{m}$ )	0.17	0.22	0.42	1.23	0.08
真円度	1.3	1.3	1.2	1.8	1.1
塗膜強度	○	○	○	X	○
文字鮮明さ 次々太さ 印刷太さ 太さ $\Delta$ ラ	A ○○○	A ○○○	A ○○○	C ○○○ X X X	B △△△
鮮明さの対応性 サイズ 印刷濃淡 $\Delta$ ラ	○○○	○○○	○○○	△X △	△△ ○
感 度	5H	5H	5H	4H	4H